

Ion exchange film for salt soln electrolysis - comprising an accumulated film of tetrafluoroethylene resin film and fluorinated polymer film

Patent Assignee: SUMITOMO ELECTRIC IND CO

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 51071888	A	19760622			197632	B	
JP 81016176	B	19810415			198119		

Priority Applications (Number Kind Date): JP 74146570 A (19741219)

Abstract:

JP 51071888 A

An ion exchange film for electrolysis of a salt soln., wherein the electro-resistance of the film can be decreased and the swelling and shrinkage thereof can be removed comprise an accumulated film of a porous tetrafluoroethylene resin film and a fluorinated polymer film. The resin film has 0.5 to 10 mu pore size, >40% of pore volume, >3 kg/mm² strength and >100 mu thickness. The polymer film has 3-20% of repeated units consisting of a carbon connected to a fluorine, a sulphonyl gp., and perfluoroalkyl vinyl or perfluoroalkylethervinyl. In an example, a mixt. of an uncalcined tetrafluoroethylene resin and a liq. lubricating agent was shaped to a film of <50 mu thickness, and subjected to a 100% extension. One surface of a fluorinated polymer film was converted to SO₃Na type, and the other surface to -SO₂F type. The -SO₂F type surface of the film was connected to the film shaped in the extension treatment.

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 1626050



日本特許庁

三千円

特 許 願 (特許法第38条ただし書)
(規定による特許出願)

(44)

昭和49年6月19日

特許長官

斎藤 英雄 殿

1. 発明の名称

横層構造からなるフィルム及びその製造方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数

2

3. 発明者

大阪市此花区恩賜島南之町60番地
住友電気工業株式会社大阪製作所内
沖田亮一

4. 特許出願人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地
名稱 (213) 住友電気工業株式会社
代表者 社長龟井正夫

5. 代理人

住所 大阪市此花区恩賜島南之町60番地
住友電気工業株式会社内
(電話大阪 461-1031)氏名 (7085) 井理士青木秀実
(ほか1名)

6. 添付書類の目録

(1) 明細書 1通
 (2) 図面 1通
 (3) 委任状 146570 1通
 (4) 願書 副 1通



明 紹 書

1. 発明の名称

横層構造からなるフィルム及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 下記の (a) を特徴とする四弗化エチレン樹脂
多孔質膜層と下記の (b) を特徴とする。弗素化共重合体フィルムとの横層構造からなる
フィルム

(a) 0.5μ以上・10μ以下の気孔径と少なくとも40%以上の気孔率を有し、引張強度が3.4kg/cm²以上、その厚みが100μ以下であること。

(b) スルホニル基が少なくとも1個の弗素原子を結合している炭素原子に結合しておりその炭素原子がバーフルオロアルキルビニル又はバーフルオロアルキルエーテルビニルと結合している循環単位を3~20%含有し、共重合体となつた時にはベンダント側鎖となるスルホニル基を含むこと。

2) 液状潤滑剤を含む未焼成四弗化エチレン樹

(19) 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-71888

⑬公開日 昭51.(1976)6.22

⑫特願昭 49-146570

⑭出願日 昭49.(1974)12.19

審査請求 未請求 (全4頁)

府内整理番号

7483 4A
7311 37
7327 37

⑮日本分類

10191F12/1
2500H1
2519D1/12⑯Int.Cl²C08J 5/22/1
C08J 9/00
B32B 5/18

脂混和物を押出・又は圧延を含む方法にて150μ以下の厚みに成形したのち未焼成状態にて少なくとも100%以上延伸した層をつくる工程と、スルホニル基を含んでいるベンダント側鎖を有する弗素化共重合体フィルムの1つの表面を-SO₃Na型に他面を-SO₂F型にする工程と焼面ドラムにて-SO₃Na表面を密着させ、-SO₂F表面には未焼成延伸四弗化エチレン樹脂層を密着させた状態にて約327°C以上に加热融着させる工程とからなる横層構造フィルムの製造方法

3. 発明の詳細な説明

本発明はスルホニル基を含んでいるベンダント側鎖を有する弗素化共重合体からなる層とこの層に密着した主として四弗化エチレン樹脂からなる極めて薄い多孔質膜層の横層構造体であり、食塩等の電解質に有用なイオン交換膜を提供するものである。

スルホニル基を含むベンダント側鎖を有する弗素化共重合は米国特許 3,641,317・3,282,875

3,624,053 明細書において公知であり、また特公昭47-48303明細書においてはスルホニル基を含むペンタント側鎖を有する弗素化共重合体を多孔性の弗素化重合体に被覆して表面活性な製品をうることも知られている。イオン交換膜としては米国特許 3,770,567 3,784,399 明細書にあるようにスルホニル基を片面スルホンアミドにするあるいは弗素化重合体成形品の支持体とラミネート化するなどの構造物が公知である。

スルホニル基を含んだペンタント側鎖を有する弗素化共重合体は化学的安定性や耐熱性が秀れておりイオン交換膜としては従来にない特徴を有している。一般的のイオン交換膜特性としては機械的強度イオン選択性、透過速度の向上、自由拡散膨潤変形の低減を目的としているがスルホニル基を含んだペンタント側鎖を有する弗素化共重合体からなるイオン交換膜はまだこれらの性質が充分ではない。

特に膨潤・強度については全くの未架橋状態であるため水や塩水中での含水量増加が著しく、外

を沈し込み、二つの表面層を機械的に接着することが出来る。気孔径が小さすぎる時には前述の弗素化共重合の流れ込みが不足となり二層の密着性が不充分となる。一方 10% 以上に大きい時には密着性は良くなるが樹脂構造体の強度が低くなること、および膨潤変形の強度的な抑制力が低下してしまうという欠点が挙げられて来る。

40% 以上の気孔率を有しない四弗化エチレン樹脂多孔質膜を用いた時にはこの支持体自身の存在によって樹脂構造体の電気抵抗値が上昇してしまう。この抵抗値の変化は樹脂構造体の全体厚みを減じたことによる抵抗値の低下の程度よりも大きくなる傾向にある。

気孔径が 0.5 μ 以上で 10% 以下、気孔率が 40% 以上そして非常に薄い四弗化エチレン樹脂多孔質膜は従来あまり知られていない。本発明者らが種々検討した結果以下に述べる製造法で得られるものが最も好ましいことが判つた。即ち液状潤滑剤を含む未焼成の四弗化エチレン樹脂混和物を押出または圧延などの方法にてシート状に成形した

部よりの変形防止のために弗素樹脂織布と埋込んだ状態でしか大型膜に使用できない。しかるに織布の網が大抵は数～数 10 メッシュであるため 0.2～0.4 μ 程度に厚くなつてしまい。そのため支持のための織布とイオン交換膜との密着性をあげるためにには少なくとも織布以上の厚みの複合体イオン交換膜となる欠点がある。

本発明の樹脂構造体はこれら米国特許の製品や構造物に比べて極めて薄い四弗化エチレン樹脂多孔質膜からなるため樹脂したのちも薄い構造体が得られ、その結果イオン交換膜としての膜電気抵抗が小さくなることを特徴としている。また多孔質膜との樹脂構造体であるため、水中での膨潤や収縮が従来のイオン交換膜よりも大巾に改善されることを特徴としている。

本発明の一つの表面をなす四弗化エチレン樹脂多孔質膜の気孔径は 0.5 μ 以上 10 μ 以下の気孔径と 40% 以上の気孔率を有していることが必要でありその結果この気孔内の一部又は全部にスルホニル基を含んだペンタント側鎖を有する弗素化共重合体

のち未焼成状態で少なくとも一軸方向に延伸し、約 327% 以上に加熱焼成して得られる多孔質膜である。0.5 μ 以上の気孔径を得るには未焼成状態での伸長を 100% 以上にすれば、容易に達成できる。

また 10 μ 以下におさえることもこの未焼成状態での延伸率に上限を設けることによつて比較的容易に行なえる。

本発明のもう一つの表面をなすスルホニル基を含むペンタント側鎖を有する弗素樹脂共重合体は特公昭 41-13392 米国特許 3,041,317 などの製造法によるものが利用できるが一般的には共重合可能な弗素化ビニル単體の共重合体であつてその一方にはスルホニル基を含むものとしてのべることが出来る。このスルホニル基は -SO₃H であつても良い。しかしそれはその前駆物質としての -SO₃F である方が好ましい。通常の前駆物質は CF₃-CFRSO₃F で表わされ R = 官能性過弗素化炭素基あるいは分枝やエーテル結合を含む類似物質であることも出来る。

これらの物質は固体のシート状であることが好ましいがまた特公昭48-133333の様に極性の大きい低分子に溶解した液状であつても良い。

シート状の $-SO_2F$ 形態の前駆物質を用い四弗化エチレン樹脂多孔質膜との複合を行なうには、四弗化エチレン樹脂シート状物質を未焼成状態で少なくとも一軸方向に100%以上延伸した膜を $-SO_2F$ 形態の表面と重ねあわせて各層の収縮が生じない様金属ドラムに固定し、次いで327℃以上の温度で焼成する。この時 $-SO_2F$ 形態の表面は四弗化エチレン樹脂多孔質膜の気孔内に流れ込むがシートが $-SO_2F$ 形態の前駆物質だけからなる時は完全な被覆物が得られず一部分は欠落した所が生じる。この様な欠点はシード状の $-SO_2F$ からなる前駆物質の一表面を $-SO_3Na$ 又は $-SO_3NH_2$ としておくことにより解決出来る。

また各層を重ねあわせて金属ドラムに固定する際にも未焼成四弗化エチレン樹脂多孔質膜層を最上面にすることが必要である。これが満足されないと $-SO_2F$ 形態を含む前駆物質が熱分解を生じて

しまいイオン交換膜としての性能に劣化がみられる。また未焼成四弗化エチレン樹脂多孔質膜の気孔内の空気が閉鎖された状態にて加熱されるため空気の膨張による気泡が無数に生じてしまう。このような横層構造物は強固に接着しており一層を破断することなしに剥離することは出来なかつた。 $-SO_2F$ 形態から $-SO_3Na$ 形態への転化はたとへば70℃の15%NaOH水溶液1000mlとジメチルスルホキサイド200mlの混合溶液に6時間処理することで達成できる。

一方 $-SO_2F$ または $-SO_3H$ 形態の分散液あるいは溶液中に浸漬しそれによつて四弗化エチレン樹脂多孔質膜に付着、または被覆することが出来る。付着あるいは被覆させる量は分散液や溶液の濃度に依存するが、勿論浸漬回数にも依存する。この際の四弗化エチレン樹脂多孔質膜は未焼成状態で少なくとも一軸方向に100%以上延伸しておくことが必要であるがそれを約327℃以上に加熱焼成することは必ずしも必要ではない。分散液や溶液を乾燥した際フィルムが形成されないので

粉末状になる時には取扱いにフィルム化温度まで加熱して支持体との密着度を上げることが必要となる。勿論約327℃以上に加熱されていない支持体に浸漬する方法を用いた時には327℃以上の加熱処理によつて四弗化エチレン樹脂多孔質膜の構造を安定化すると同時にフィルム化温度を達成することが出来る。

以下には実施例によつて更に詳細に説明する。

実施例

E.I.du Pont 社のテフロン-6 1%に潤滑剤としての自灯油230gを密閉容器に入れ、この容器を回転せしめて一様になる様に混和した。得られた混和物をラム式押出器にて押出し厚さ6mm、巾100mmのストリップ状とした。このストリップをカレンダーロールにて押出方向と直角方向に圧延して0.07mm厚のシートにした。加熱トリクロロエチレン中で白灯油を完全に抽出したのち150%一方向に延伸する。

同じE.I.du Pont社製のバーフルオロ(3.6-4.4)

ジオキサー-4-メチル-7-オクテンスルホニル

フルオライド)と四弗化エチレンとの共重合体で(前者の後者に対するモル比は1:8のもの)

7.5×厚みのフィルムを片面のみ8時間150gのNaOH、200mlのジメチルスルホキシド1Lの水混合液に浸漬した。この結果約20×厚みのスルホニルフルオライド- $-SO_2F$ は $-SO_3Na$ 型に転化する。

金属ドラムの表面に上記共重合体フィルムの $-SO_3Na$ 面を密着して固定する。次いで共重合体フィルムの $-SO_2F$ 面に150%延伸した未焼成四弗化エチレンシートを密着固定する。この金属ドラムを345℃に30分間加熱焼成することにより相互に密着一体化した複合シートを得た。この複合シートは $-SO_2F$ 面が焼成四弗化エチレンシートに密着接觸し、一方 $-SO_3Na$ 面は亀裂のない均質な表面をなしていた。複合シートを150gのNaOH、200mlのジメチルスルホキシド、1Lの水との混合液に12時間70℃で処理し、 $-SO_2F$ 部分を完全に $-SO_3Na$ 型に転化した。

処理後の膜厚は150μ、0.6NKc₂₂₃での電気

抵抗は $1.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (複合していない共重合体のみ
の $2.50 \times$ 厚では $3.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。 NKC_{60} と SNKC_{60} 濃度
室をイオン交換膜で仕切つて両室の電位から求
めた SNKC_{60} 中での輸率は 68 % ($2.50 \times$ 共重
合体のみ 70 %)、交換容量は 0.40 meq/g (共
重合体では 0.83 meq/g)であつた。

また 1 mm の引張強度は 1650 g (546 g)、5%
湿潤外周と水中における重増加は 8 % (-11
%) であつた。

7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人
(1) 発明者

代理人弁理士 青木秀実
代理人弁理士 吉竹昌司

(2) 特許出願人

(3) 代理人

住 所 大阪市此花区恩賜島南之町60番地
住友電気工業株式会社内
(電話大阪 461-1031)
氏 名 (5936) 弁理士 吉 竹 昌 司